



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 21 056 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 21 056.5
㉑ Anmeldetag: 9. 6. 95
㉒ Offenlegungstag: 21. 12. 95

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 B 62/036
C 09 B 47/24
C 09 B 56/14
C 09 B 67/24
C 09 D 11/02
D 06 P 1/382
D 06 P 3/10
D 06 P 3/66
// D06P 3/32,3/24,
C07D 487/22,C09B
67/22,C07D 251/50,
239/28,239/30,
237/20,213/72

DE 19521056 A1

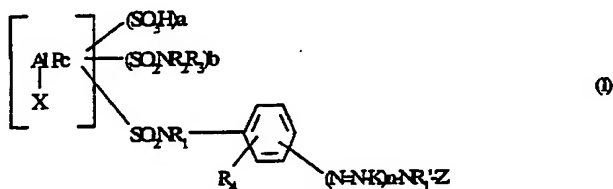
③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
15.06.94 DE 44 20 764.6

⑦① Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 79539 Lörrach, DE

⑦② Erfinder:
Wald, Roland, Huningue, FR; Gisler, Markus, Dr.,
Rheinfelden, CH

⑤④ Aluminium Phthalocyanin Reaktivfarbstoffe

⑤⑦ Die Aluminium-Phthalocyanin-Reaktivfarbstoffe der Formel



worin die Symbole Pc, X, R₁, R₁', R₂, R₃, R₄, K, Z, a, B und n die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, eignen sich ausgezeichnet zum Färben und Bedrucken von Hydroxylgruppen oder Stickstoff enthaltenden organischen Substraten.

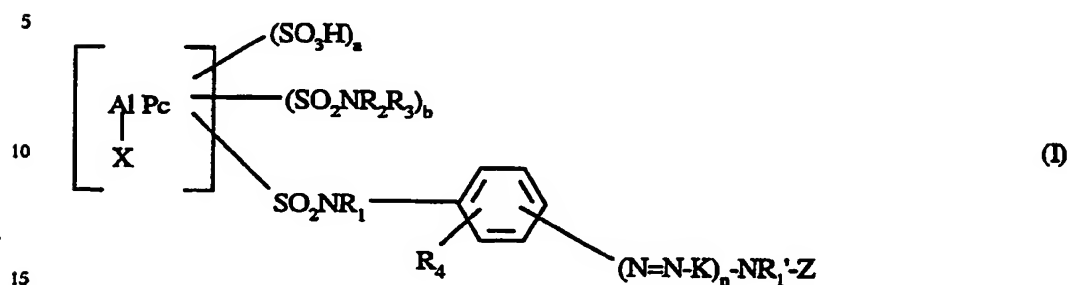
DE 19521056 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNESDRUCKEREI 10. 95 508 051/555

11/38

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind die Aluminium-Phthalocyanin-Reaktivfarbstoffe der Formel I



worin

Pc einen Phthalocyaninrest,

X ein Chloratom oder eine Hydroxylgruppe,

20 R_1 und R_1' unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls einmal durch Hydroxyl, Halogen, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ oder $-\text{COOH}$ substituiertes Alkyl,

R_2 und R_3 , unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder gemeinsam eine C_4 - C_5 -Alkyl-Kette, die durch $-\text{O}-$ oder $-\text{NH}-$ unterbrochen sein kann,

R_4 Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, Alkyl oder Alkoxy,

25 Z einen heterocyclischen, faserreaktiven Rest mit einem oder zwei austauschbaren Halogenatomen ausgewählt aus Fluor oder Chlor, bevorzugt einen Rest der Formel Z_1 bis Z_9

30

35

40

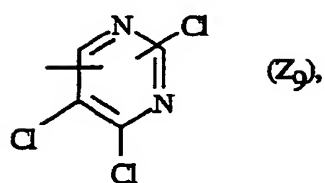
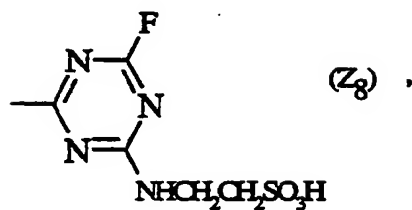
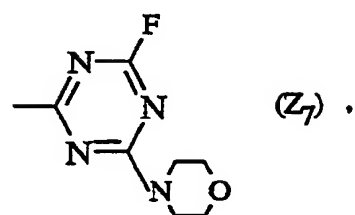
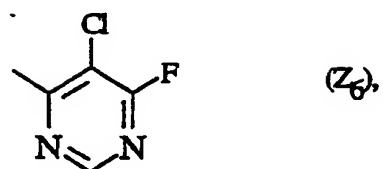
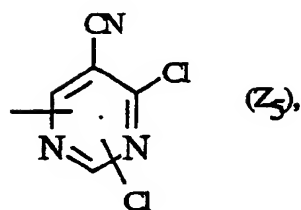
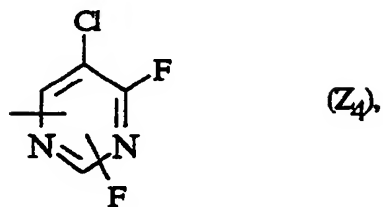
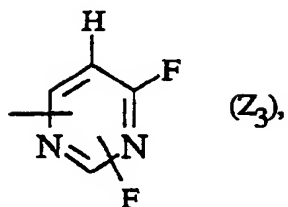
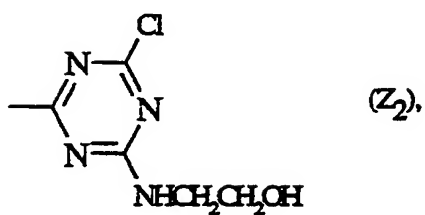
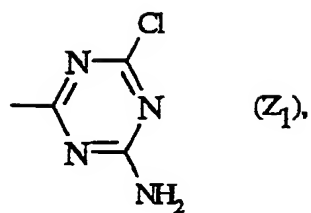
45

50

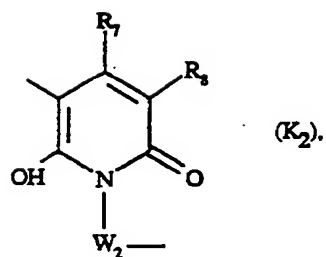
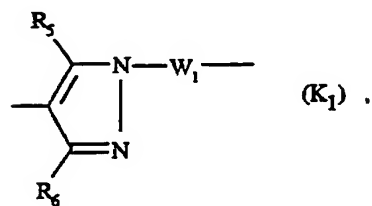
55

60

65



Keinen Rest der Formel K₁ oder K₂



R₅ eine Hydroxyl- oder Aminogruppe,

R₆ Alkyl, z. B. Methyl, oder COR₉,

R₇ Wasserstoff, Alkyl, C₅-6-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenylalkyl, wobei diese Phenylreste bis zu 3 Substituenten tragen können, darunter bis zu drei aus der Gruppe Halogen oder Alkyl, bis zu zwei -COOH oder -SO₃H, und/oder einen aus der Gruppe Alkoxy, COR₉, -Alkylen-SO₃H, Alkylen-O-SO₃H oder Alkylen-COR₉, vorzugs-

weise ist R₇C₁₋₂-Alkyl, insbesondere Methyl,

R₈ Wasserstoff -CN, -CONH₂ oder -SO₂NH₂, vorzugsweise Wasserstoff,

alle R₉ unabhängig voneinander, Hydroxyl, Amino, oder Alkoxy,

W₁ ein divalentes Brückenglied, wie beispielsweise eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder Stilben-4,4'-yl, wobei Phenylen und Stilben-4,4'-yl bevorzugt sind und jeder der Phenylkerne dieser

beiden Brückenglieder einen Substituenten, vorzugsweise eine SO₃H-Gruppe tragen kann,

W₂ ein divalentes Brückenglied, vorzugsweise Alkylen mit 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, das eine Hydroxylgruppen tragen kann, Phenylen oder C₁₋₂Alkyl-phenylen, wobei die Phenylkerne dieser beiden, letztgenannten Brückenglieder einen Substituenten, vorzugsweise eine SO₃H-Gruppe tragen können,

a 1, 2, oder 3

b 0, 1 oder 2, wobei a + b maximal 3 ist und

n 0 oder 1 bedeuten,

wobei alle genannten Alkyl-, Alkoxy- und Alkylenreste, falls nicht anders angegeben, 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten. Alle diese Reste können, sofern sie mehr als 2 Kohlenstoffatome enthalten, geradlinig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind hier an ein Kohlenstoffatom nicht zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatome oder ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom gebunden.

Halogen steht generell für Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Die Verbindungen der Formel I stellen meist Gemische dar; es handelt sich dabei um Mischungen von Stellungsisomeren, die sich durch die Positionen aller möglichen fluktuierenden Substituenten am Phthalocyaningerüst unterscheiden.

R₁ und R₁' in der Bedeutung Alkyl enthalten bevorzugt 1 oder 2 C-Atome. Wenn R₁ und R₁' für ein substituiertes Alkyl stehen, stehen sie bevorzugt für substituiertes C₁₋₃-Alkyl, wobei der Substituent vorzugsweise aus der Reihe Hydroxy, -SO₃H, -OSO₃H und -COOH ausgewählt wird. Besonders bevorzugt sind R₁ und R₁' unabhängig voneinander C₂₋₃-Hydroxyalkyl.

Jedes R₁ und R₁' unabhängig voneinander steht bevorzugt für R_{1a} und R_{1a}', wobei jedes R_{1a} und R_{1a}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, C₂₋₃Hydroxyalkyl, -(CH₂)_pSO₃H, -(CH₂)_pOSO₃H oder -(CH₂)_qCOOH bedeutet und p für 1 oder 2 und q für 1, 2 oder 3 steht.

Besonders bevorzugt stehen R₁ und R₁' für R_{1b} und R_{1b}', wobei jedes R_{1b} und R_{1b}' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

R₂ und R₃ als Alkyl bedeuten vorzugsweise unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Äthyl. R₂ und R₃ als Alkylenkette, die durch -O- oder -NH- unterbrochen sein kann, bilden zusammen mit den N-Atom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazin-Ring.

R₄ steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -COOH oder -SO₃H, insbesondere für Wasserstoff, -COOH oder SO₃H.

Die Phenylkerne in den Brückengliedern W₁ und W₂ können, neben einer, in den (bevorzugten) HSO₃-Gruppe, z. B. ein Chlor, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder eine Carboxygruppe tragen.

Die Gruppe Z ist vorzugsweise Z₁, Z₃ oder Z₇, besonders bevorzugt Z₁. Beim Färbeverfahren hängt die Beschaffenheit der Gruppe Z von der Temperatur ab, bei der das Färbeverfahren durchgeführt wird. Wenn die Färbetemperatur 30 bis 80°C, vorzugsweise 50 bis 80°C, besonders bevorzugt 50 bis 60°C beträgt, kann die Gruppe Z Z₃, Z₄, Z₅, Z₇ und Z₈ sein, besonders bevorzugt Z₃ und Z₇. Wenn die Färbetemperatur 80 bis 100°C beträgt, kann die Gruppe Z Z₁, Z₂, Z₆ und Z₉, besonders bevorzugt Z₁ sein.

Die Verbindungen der Formel I können selbstverständlich auch (teilweise) in Salzform vorliegen.

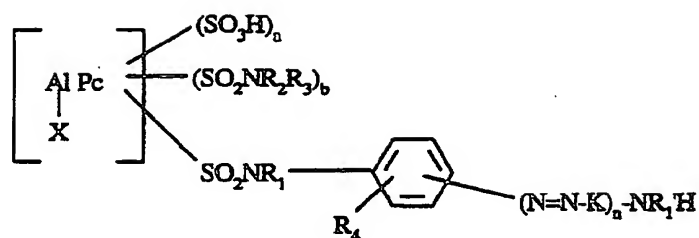
Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist allerdings, daß die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen.

Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallionen oder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumionen, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein und eine Mischung aus den obenerwähnten Kationen darstellen, d. h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

Die vorliegende Erfindung umfaßt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I oder Gemischen davon, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III

Z—Hal III,

worin Hal Fluor oder Chlor ist, oder einem Gemisch solcher Verbindungen der Formel III kondensiert.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel II mit der Verbindung Z—Hal wird zweckmäßig bei 0°—40° C, bevorzugt bei 0°—20° C, und pH 4—9, bevorzugt 5—7 durchgeführt, als Reaktionsmedium dient normalerweise Wasser.

Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen; z. B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, abfiltriert und (im Vakuum) bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet werden. In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen wird eine Verbindung der Formel I als freie Säure oder bevorzugt in Salzform oder als gemischtes Salz erhalten und enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der oben genannten Kationen. Salze oder gemischte Salze können aber auch ausgehend von der freien Säure auf an sich übliche Weise hergestellt werden und umgekehrt oder es kann auch eine an sich übliche Umsalzung vorgenommen werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formel II und Z—Hal sind entweder bekannt oder können analog zu an sich bekannten Methoden aus bekannten Ausgangsstoffen erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar; sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten.

Demgemäß sieht die Erfindung auch ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten vor, bei dem das Färben oder Bedrucken mit den oben beschriebenen Verbindungen, deren Salzen oder Mischungen durchgeführt wird.

Als bevorzugte Substrate sind zu nennen Leder und Fasermaterialien, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Viskose oder Zellwolle bestehen oder diese enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

Die Verbindungen der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren aus wäßrigem Medium und im Temperaturbereich von 30—100° C gefärbt, insbesondere bei 50—60° C bzw. 80—100° C. Bevorzugt wird dabei ein Flottenverhältnis (Substrat zu Flotte) von 1 : 6 bis 1 : 30, mehr bevorzugt von 1 : 10 bis 1 : 20 angewandt.

Jeder Verweis hierin auf Verbindungen und Salze im Plural schließt selbstverständlich auch eine Verbindung oder ein Salz im Singular ein.

Gemäß noch einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung der oben definierten Verbindungen, deren Salze oder Mischungen zum Färben oder Bedrucken von oben beschriebenen Substraten vorgesehen.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung können als Einzelfarbstoff oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch als Kombinationselement mit anderen Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z. B. betreffend allgemeine Echtheiten, Ausziehwert etc. besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen ebenso gute Echtheiten wie die Färbungen mit Einzelfarbstoffen.

Folglich wird gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung eine Kombinationsfärbe- oder -druckzusammensetzung vorgesehen, die eine oben beschriebene Verbindung, deren Salze oder Mischungen davon und Farbstoffe der gleichen Klasse umfaßt.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein hydroxygruppen- oder stickstoffhaltiges organisches Substrat vorgesehen, das mit Verbindungen der Formel I, wie oben definiert, deren Salzen oder Mischungen gefärbt wurde.

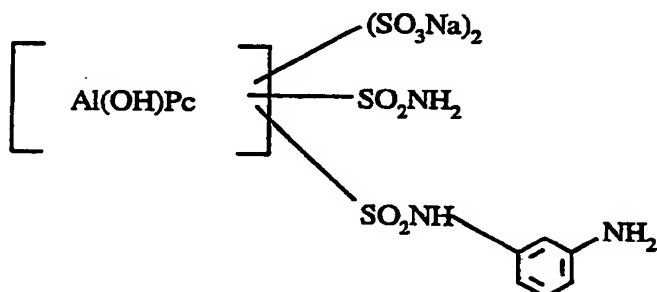
Mit den Verbindungen der Formel I werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil läßt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechtheit. Sie weisen zusätzlich gute Naßechtheitseigenschaften z. B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweibechtheit auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie perborathaltigen Waschmitteln.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

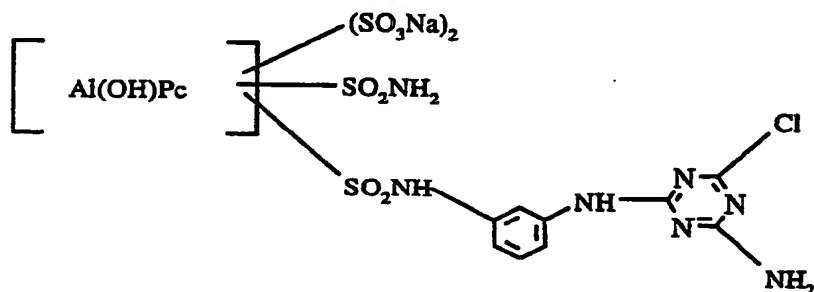
a) 97 g des gemäß Beispiel 4a) der DOS 2812261 hergestellten Aluminiumphthalocyanin-Sulfochlorids

werden in 300 ml Wasser und 100 g Eis verrührt, dann wird eine Lösung bestehend aus 100 ml Eiswasser und 14,5 g 1,3-Diaminobenzol-mono-hydrochlorid zugegeben. Der pH-Wert beträgt ca. 1—2. Er wird mit 20%-iger Natronlauge auf 4 gestellt und während 4 Stunden bei einer Temperatur um 0—5° gehalten. Bevor 7 ml einer 25%-igen Ammoniaklösung zugesetzt werden, bringt man den pH-Wert mit der 20%-iger Natronlauge auf 7,0. Das Ganze wird durch Zugabe von 20%-igen Natronlauge bei pH 7 bis 8 während 10 Stunden ohne Kühlung gerührt. Dann wird der pH-Wert auf 10—11 gestellt und während 2 Stunden bei 60° gerührt, bevor das Zwischenprodukt mit Natriumchlorid ganz ausgefällt und abfiltriert wird. Die so erhaltene Verbindung entspricht der Formel



b) Das so, gemäß a) erhaltene Zwischenprodukt wird in 600 ml Eiswasser gelöst und mit 18,4 g Cyanurchlorid unter gutem Rühren versetzt. Der pH-Wert wird mit 20%-iger Natronlauge bei 6—6,5 während 3 Stunden gehalten, dann werden 7 ml einer 25%-igen Ammoniaklösung zugetropft. Nach 4 Stunden wird der entstandene Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, abfiltriert und bei 40—50° im Vakuum getrocknet.

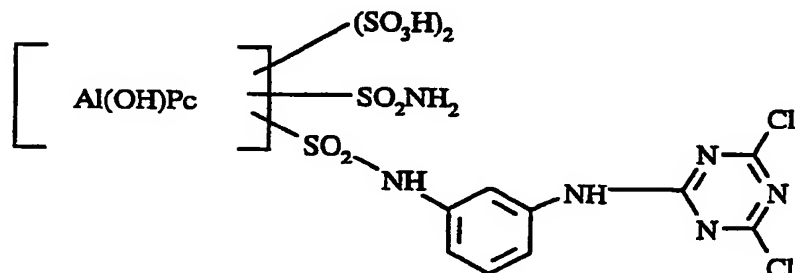
Der so erhaltene Farbstoff entspricht der Formel



Er färbt Cellulosematerial und insbesondere Baumwolle in brillanten Grüntönen. Die Färbungen zeigen perfekte Naßechtheiten.

Beispiel 2

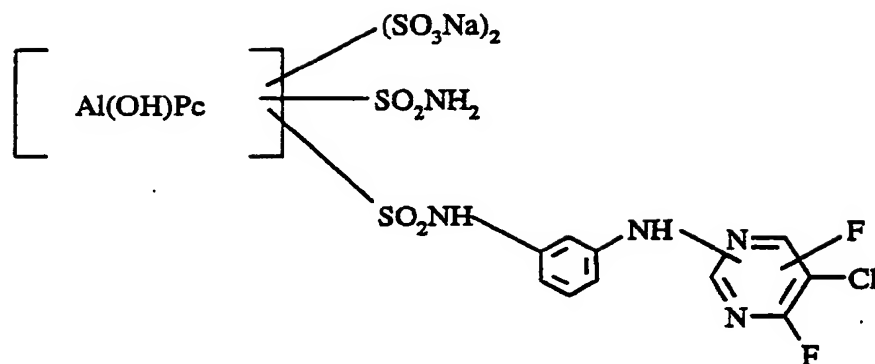
Man verfährt gemäß Beispiel 1b setzt jedoch die Ammoniaklösung nicht zu sondern fällt den Farbstoff mit Natriumchlorid aus und filtriert ab. So erhält man die Verbindung der Formel



Beispiel 3

Man verfährt gemäß Beispiel 1b setzt jedoch die Ammoniaklösung nicht zu, verwendet aber anstelle des in Beispiel 1b) genannten Cyanurchlorids 17 g 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin. So erhält man den Farbstoff der

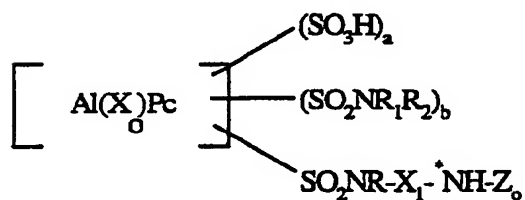
Formel




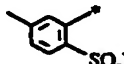

Er färbt Baumwolle in brillanten Grüntönen mit hohen Echtheiten.

Beispiele 4—15

Analog zu den in den in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Methoden können weitere Aluminiumphthalocyaninverbindungen hergestellt werden:

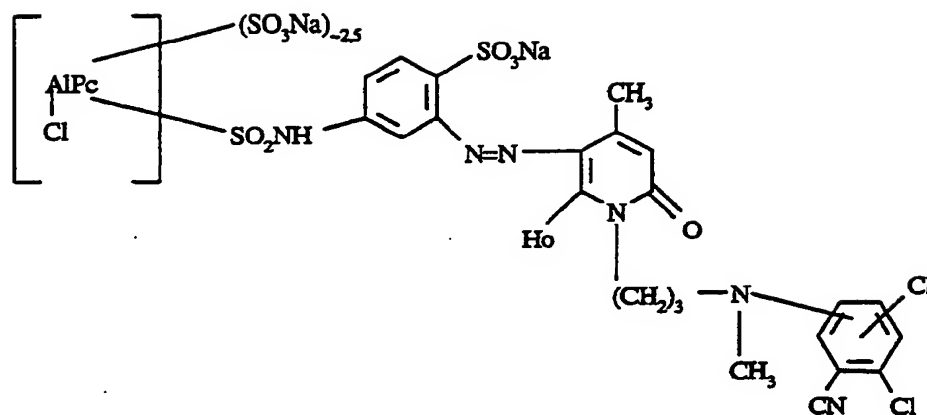


$\text{X}_0 = \text{Cl oder OH}$; Z_0 entspricht den Formeln $\text{Z}_1 - \text{Z}_8$ (oben).

Bsp. Nr.	a	b	R ₁	R ₂	X ₁	Z ₀
4	1,5	1	H	H		Z ₁
5	1,7	1	H	CH ₂ CH ₂ OH	-do-	Z ₂
6	1,7	1	H	H	-do-	Z ₃
7	1,5	1	H	H	-do-	Z ₄
8	1,5	1	H	H	-do-	Z ₅
9	2	1	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-do-	Z ₆
10	2,5	0	-	-	-do-	Z ₃
11	1,5	1	H	H	-do-	Z ₈
12	1,7	1	H	H		Z ₁
13	2,5	0	-	-	-do-	Z ₂
14	1,7	1	H	H		Z ₄
15	1,5	1	H	H	-do-	Z ₃

Beispiel 16

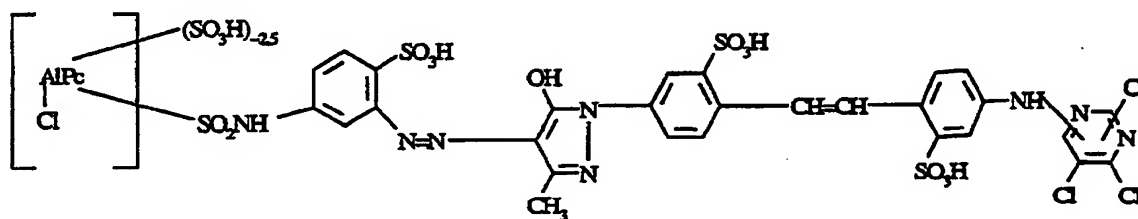
92 Teile der Farbstoffbase, gemäß Beispiel 13 (hergestellt durch Sulfochlorierung von Aluminiumphthalocyanin und anschließende Umsetzung mit 1,3-Diaminbenzol-4-sulfonsäure, wobei die Farbstoffbase pro Molekül ca. 2,5 Sulfonsäuregruppen und 1 Sulfamidgruppe enthält) werden in 550 Teilen Wasser mit 7 Teilen Natriumnitrit verrührt. Die auf 0—2° abgekühlte Lösung tropft man in 100 Teile Eis/Wasser und 60 Teile 30%-ige Salzsäure. Die erhaltene Diazoniumsalzsuspension läßt man unter Einhaltung einer Temperatur von 0—5° in eine Lösung bestehend aus 300 Teilen Eis/Wasser und 20 Teilen 1-(3'-Methylaminopropyl)-6-hydroxy-4-methylpyridon-(2) fließen. Während der Kupplungsreaktion wird der pH durch Zusatz von 20%-iger Natronlauge bei 6,5—7,5 gehalten. Die resultierende grüne Lösung wird bei 20—35° mit 24 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin versetzt. Dabei wird der pH durch kontinuierliche Zugabe von 20%-iger Sodalösung bei 7,5—8,0 gehalten. Nach 3—4 Stunden ist die Umsetzung abgeschlossen. Man salzt mit Natriumchlorid aus, saugt den Farbstoffniederschlag ab und trocknet ihn bei 40°. Der Farbstoff hat die Formel



und färbt Cellulosematerial und insbesondere Baumwolle in brillanten grünen Tönen. Diese Färbungen zeigen wertvolle Eigenschaften sowie perfekte Naßechtheiten.

Beispiel 17

Analog der in Beispiel 16 beschriebenen Methode kann unter Einsatz der entsprechenden Ausgangsverbindungen der Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel



entspricht, hergestellt und isoliert werden. Mit diesem Farbstoff werden brillant-grüne Baumwollfärbungen, die gute Naßechtheiten aufweisen, erhalten.

Im folgenden sind für ausgewählte Farbstoffbeispiele die Absorptionsmaxima (λ_{\max} in nm) angeführt. Die Messungen erfolgten in Wasser.

Bsp. Nr.	λ_{\max} (PC)
1b	670
2	670
3	670
4	668
5	670
6	670
7	668
8	668
9	672
10	674
11	668
12	672
13	674
14	669
15	667
16	672
17	672

Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

Anwendungsvorschrift A

Ein Färbebad bestehend aus 100 Teilen entmineralisiertem Wasser, 80 Teilen Glaubersalz (kalziniert), 1 Teil 1-nitrobenzol-3-sulfonsaurem Natrium und 2 Teilen Farbstoff aus Beispiel 1b wird innerhalb von 10 Minuten auf 80° erwärmt. Dann werden 100 Teile mercerisierte Baumwolle zugefügt. Es wird 5 Minuten bei 80° gefärbt und dann innert 15 Minuten auf 95° erwärmt. Nach 10 Minuten bei 95° werden 3 Teile Soda, nach 20 Minuten weitere 7 Teile Soda und nach 30 Minuten bei 95° nochmals 10 Teile Soda zugesetzt. Anschließend wird 60 Minuten lang bei 95° weitergefärbt. Dann wird das gefärbte Material aus dem Färbebad entfernt, 2 Minuten in fließendem, entmineralisiertem Wasser von 60° ± 10° gespült. Nun wird zweimal während 10 Minuten in je 5000 Teilen kochendem entmineralisiertem Wasser gewaschen, anschließend wird noch 2 Minuten in fließendem, entmineralisiertem Wasser von 60° ± 10°, 1 Minute in fließendem Leitungswasser von 60° ± 10° und 1 Minute in kaltem Leitungswasser gespült. Nach dem Trocknen erhält man eine brillant grüne Baumwollfärbung mit guten Echtheiten.

Anwendungsvorschrift B

Ein Färbebad bestehend aus 1000 Teilen entmineralisiertem Wasser, 80 Teilen Glaubersalz (kalziniert) und 2 Teilen Farbstoff aus Beispiel 3 wird innerhalb von 10 Minuten auf 60° erwärmt. Dann werden 100 Teile mercerisierte Baumwolle zugefügt. Nach 25 Minuten bei 60° werden 0,7 Teile Soda, nach 20 Minuten weitere 1,3 Teile Soda und nach 30 Minuten bei 60° nochmals 2 Teile Soda zugesetzt. Anschließend wird innerhalb 15 Minuten auf 80° erwärmt und 60 Minuten lang bei 80° weitergefärbt. Dann wird das gefärbte Material aus dem Färbebad entfernt, 2 Minuten in fließendem, entmineralisiertem Wasser von 60° ± 10° und 1 Minute in fließendem Leitungswasser von 60° ± 10° gespült. Nun wird zweimal während 10 Minuten in je 5000 Teilen kochendem entmineralisiertem Wasser gewaschen, anschließend wird noch 2 Minuten in fließendem, entmineralisiertem Wasser von 60° ± 10°, 1 Minute in fließendem Leitungswasser von 60° ± 10° und 1 Minute in kaltem Leitungswasser gespült. Nach dem Trocknen erhält man eine brillant grüne Baumwollfärbung mit guten Echtheiten.

Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B beschrieben können auch die Farbstoffe der Beispiele 4 bis 17 oder Farbstoffgemische der Beispiele 1b bis 17 zum Färben von Baumwolle verwendet werden. Es werden brillante grüne Färbungen erhalten, die gute Echtheitseigenschaften aufweisen.

Anwendungsvorschrift C

Eine Druckpaste mit den Bestandteilen

40 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1b,
100 Teile Harnstoff,
330 Teile Wasser,
500 Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung,
10 Teile 1-nitrobenzol-3-sulfonsaures Natrium und
20 Teile Soda
1000 Teile insgesamt

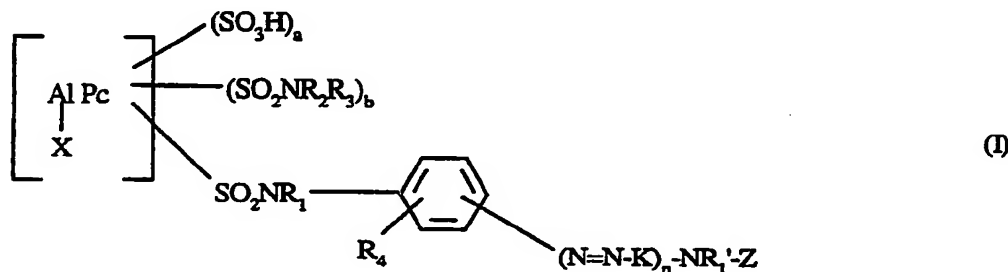
wird auf Baumwollmaterial nach üblichem Druckverfahren aufgebracht.

Das bedruckte und getrocknete Material wird 4—8 Minuten bei 102—105° gedämpft und dann kalt und heiß gespült. Anschließend wird das fixierte Baumwollmaterial kochend gewaschen (analog Vorschrift A) und getrocknet. Der erhaltene grüne Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

Analog der Vorschrift C können auch die Farbstoffe aus den Beispielen 2 bis 17 für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden brillante grüne Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

Patentansprüche

1. Aluminium-Phthalocyanin-Reaktivfarbstoffe der Formel I



worin
Pc einen Phthalocyaninrest,

X ein Chloratom oder eine Hydroxylgruppe,

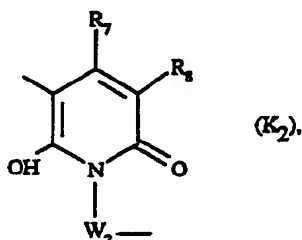
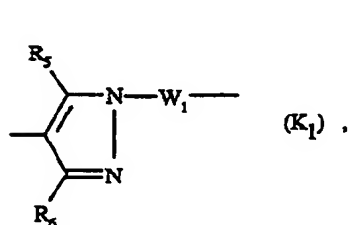
R₁ und R₁' unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls einmal durch Hydroxyl, Halogen, —SO₃H, —OSO₃H oder —COOH substituiertes Alkyl,

R₂ und R₃, unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder gemeinsam eine C₄-5-Alkylen-Kette, die durch —O— oder —NH— unterbrochen sein kann,

R₄ Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, —COOH, —SO₃H, oder Alkyl oder Alkoxy,

Z einen heterocyclischen, faserreaktiven Rest mit einem oder zwei austauschbaren Halogenatomen ausgewählt aus Fluor oder Chlor,

K einen Rest der Formel K₁ oder K₂



R₅ eine Hydroxyl- oder Aminogruppe,

R₆ Alkyl oder COR₉,

R₇ Wasserstoff, Alkyl, C₅-6-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenylalkyl, wobei diese Phenylreste bis zu 3 Substituenten tragen können, darunter bis zu drei aus der Gruppe Halogen oder Alkyl, bis zu zwei —COOH oder —SO₃H, und/oder einen aus der Gruppe Alkoxy, COR₉, -Alkylen-SO₃H, Alkylen-O—SO₃H oder Alkylen-COR₉, vorzugsweise ist R₇ C₁-2-Alkyl, insbesondere Methyl,

R₈ Wasserstoff —CN, —CONH₂ oder —SO₂NH₂, vorzugsweise Wasserstoff,

alle R₉ unabhängig voneinander, Hydroxyl, Amino, oder Alkoxy,

W₁ ein divalentes Brückenglied, wie beispielsweise eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder Stilben-4,4'-yl, wobei Phenylen und Stilben-4,4'-yl bevorzugt sind und jeder der Phenylenkerne dieser beiden Brückenglieder einen Substituenten, vorzugsweise eine SO₃H-Gruppe tragen kann,

W₂ ein divalentes Brückenglied, vorzugsweise Alkylen mit 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, das eine Hydroxylgruppen tragen kann, Phenylen oder C₁-2-Alkyl-phenylen, wobei die Phenylenkerne dieser beiden, letztgenannten Brückenglieder einen Substituenten, vorzugsweise eine SO₃H-Gruppe tragen können,

a 1, 2, oder 3

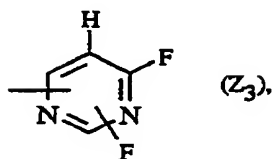
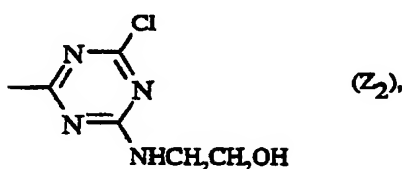
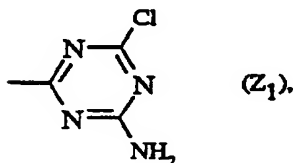
b 0, 1 oder 2, wobei a + b maximal 3 ist und

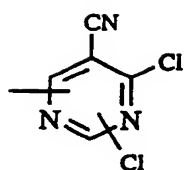
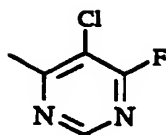
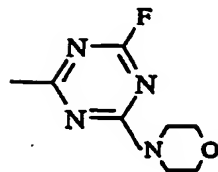
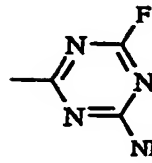
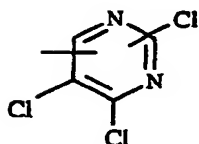
n 0 oder 1 bedeuten,

wobei alle genannten Alkyl-, Alkoxy- und Alkylenreste, falls nicht anders angegeben,

1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten.

2. Aluminium-Phthalocyanin-Farbstoffe gemäß Anspruch 1, worin Z einen Rest der Formel Z₁ bis Z₉



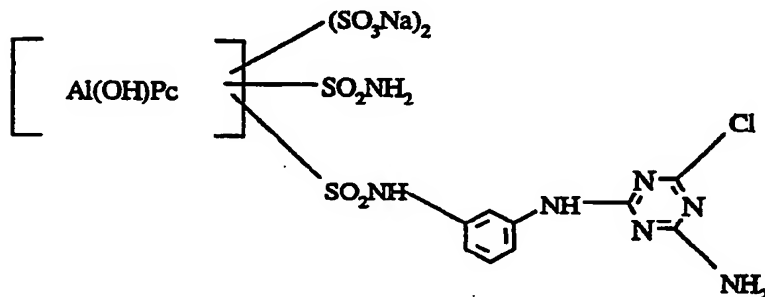
(Z₅),(Z₆),(Z₇),(Z₈),(Z₉),

bedeutet.

3. Aluminium-Phthalocyanin-Farbstoffe gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin R₇ Methyl oder Äthyl und R₈ Wasserstoff bedeutet.

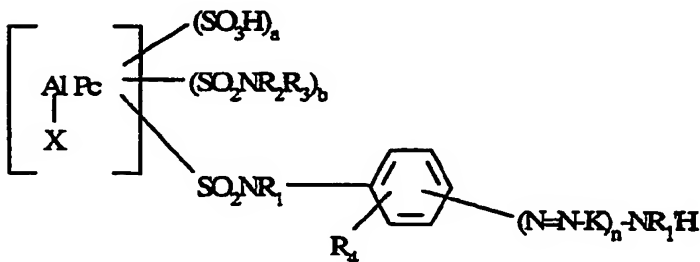
4. Aluminium-Phthalocyanin-Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin W₁ Phenylen oder Stilben-4,4'-yl und W₂ Phenylen oder C₁₋₂-Alkylphenylen bedeutet, worin jeder der Phenylenkerne eine SO₃H-Gruppe trägt.

5. Aluminium-Phthalocyanin-Farbstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2 mit der Formel



6. Eine Kombinationsfärb- oder -druckzusammensetzung, welche eine Verbindung wie in einem der Ansprüchen 1 bis 5 definiert, deren Salze oder Mischungen und andere Reaktivfarbstoffe der gleichen Klasse umfaßt.

7. Verfahren zur Herstellung der Aluminium-Phthalocyanin-Reaktivstoffe der Formel I, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



(II)

mit einer Verbindung der Formel III

Z—Hal III,

worin Hal Fluor oder Chlor ist, oder einem Gemisch solcher Verbindungen der Formel III kondensiert.

8. Verwendung der Aluminium-Phthalocyanin-Reaktivfarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxygruppen- oder stickstoffhaltige organische Substrat ein Textilmaterial ist, welches aus Baumwolle besteht oder Baumwolle enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -